

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243383  
(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/04  
H01M 4/02  
H01M 4/66  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-042688  
(22)Date of filing : 22.02.1999

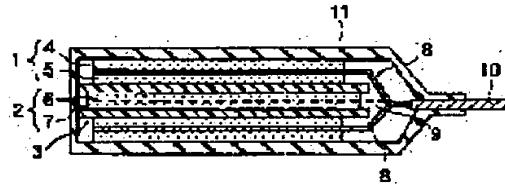
(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD  
(72)Inventor : ISHIHARA YOJI  
YAMAMOTO FUMIMASA  
KURISU TOSHIHARU

## (54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve a charge/discharge cycle life by removing an oxide film on one face or both faces of an aluminum current collector, and carrying a positive electrode material including an active material on the face removed with the oxide film in the no-oxygen atmosphere.

**SOLUTION:** A positive electrode 1 is composed of a positive electrode current collector 4 and a positive electrode layer 5 stuck to both faces of the positive electrode current collector 4. An oxide film on both faces of the aluminum porous current collector 4 is preferably removed by an etching process or a blast process, for example. The etching process is conducted by dipping the current collector 4 in a sodium hydroxide aqueous solution, for example. The blast process is conducted by spraying alumina grains to both faces of the current collector 4 at a high speed. A paste, which is prepared by mixing an active material, a polymer with a function for holding a nonaqueous electrolyte, a conductive material and a plasticizer in an organic solvent such as acetone, is applied to both faces of the current collector 4 in the no-oxygen atmosphere, or a positive electrode sheet formed with a film of the paste is stuck to the current collector 4.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-243383  
(P2000-243383A)

(43)公開日 平成12年9月8日(2000.9.8)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコト*(参考)
H 01 M	4/04	H 01 M	A 5 H 0 1 4
	4/02		C 5 H 0 1 7
	4/66		A 5 H 0 2 9
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全8頁)

(21)出願番号 特願平11-42688

(71)出願人 000003539

(22)出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 石原 洋司

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 山本 文将

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクル寿命が向上されたリチウム二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面に活性物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面に活物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】 アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面にアンカー層を形成する工程と、前記集電体の前記アンカー層に活物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な非水電解液二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む正極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池が知られている。

【0003】 また、最近では負極に例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようないチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含むものを用い、正極としてリチウムコバルト酸化物やリチウムマンガン酸化物を含むものを用いるリチウムイオン二次電池の開発、商品化が活発に行われている。

【0004】 ところで、二次電池のさらなる軽量化及び小型化を目的として、例えば米国特許公報第5, 296, 318号に開示されているように、ポリマーリチウム二次電池が開発されている。ポリマーリチウム二次電池は、活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む正極層がアルミニウム製集電体に担持された構造の正極と、活物質、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む負極層が集電体に担持された構造の負極と、前記正負極の間に接着され、非水電解液及びこの電解液を保持するポリマーを含む電解質層とを主体とする発電要素が例えば水分に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材に収納された構造を有する。このポリマーリチウム二次電池は、非水電解液がポリマーに保持されていることから実質的に液体成分を含まず、かつ正負極及び電解質層が一体化されているため、外装材にフィルム材料のような簡易なものを用いることができる。このため、前記二次電池は、薄形、軽量

で、かつ安全性に優れるという特長を有する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記二次電池は、充放電サイクルの進行に伴って正極の内部抵抗が増加し、充放電サイクル寿命が低下するという問題点がある。すなわち、正極に用いられるアルミニウム製集電体は、表面が酸化皮膜と圧延時に付着した油分で覆われているため、正極層との密着性が低い。一方、前述したフィルム材料からなる外装材は、充放電でリチウムイオンが吸収・放出されるのに伴って発電要素が膨張・収縮する際、発電要素の膨張・収縮に追従して変形するため、金属製容器からなる外装材と異なり、発電要素の膨張・収縮を抑制することがほとんど困難である。よって、充放電サイクルが進行して発電要素の膨張・収縮が繰り返されると、集電体から正極層が剥離するため、正極の内部抵抗が増加し、充放電サイクル寿命が低下する。

【0006】 本発明は、充放電サイクル寿命が向上されたリチウム二次電池の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るリチウム二次電池の製造方法は、アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面に活物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することを特徴とするものである。

【0008】 本発明に係る別のリチウム二次電池の製造方法は、アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面にアンカー層を形成する工程と、前記集電体の前記アンカー層に活物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することを特徴とするものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係る方法をポリマーリチウム二次電池を例にして説明する。

【0010】 まず、本発明に係る方法で製造されるポリマーリチウム二次電池を図1を参照して説明する。

【0011】 すなわち、ポリマーリチウム二次電池は、正極1と、負極2と、前記正極1及び前記負極2の間に配置される電解質層3とが一体化されたものを主体とする発電要素を備える。前記正極1は、多孔質集電体4と、前記集電体4の両面に接着された正極層5とからなる。一方、前記負極2は、多孔質集電体6と、前記集電体6の両面に接着された負極層7とからなる。帯状の正極端子8は、前記各正極1の集電体4を帯状に延出したものである。一方、帯状の負極端子9は、前記負極2の集電体6を帯状に延出したものである。例えば帯状アルミニウム板からなる正極リード10は、前記2つの正極

端子8と接続されている。例えば帯状銅板からなる負極リード(図示しない)は、前記負極端子9と接続されている。このような構成の発電要素は、水分や空気等に対してバリア機能を有する外装材11内に前記正極リード10及び前記負極リードが前記外装材11から延出した状態で密封されている。

【0012】この二次電池は、以下に説明する方法により製造される。

【0013】(第1工程) 非水電解液未含浸の正極、負極及び電解質層を作製する。

【0014】<非水電解液未含浸の正極>非水電解液未含浸の正極は、以下に説明する(A)または(B)の方法で作製される。

【0015】<方法(A)>

(1) アルミニウム製多孔質集電体の両面の酸化皮膜を除去する。

【0016】多孔質集電体としては、例えば、メッシュ、エキスバンドメタルまたはパンチドメタル等を挙げることができる。

【0017】前記酸化皮膜の除去は、例えば、エッティング処理またはプラスト処理により行なうことが好ましい。

【0018】前記エッティング処理は、前記酸化皮膜を溶解可能な溶液に前記集電体を浸漬することにより行われる。かかる溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のようなアルカリ水溶液等を挙げることができる。中でも、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。前記アルカリ水溶液の濃度は、酸化皮膜の除去が短時間で行われ、かつ前記集電体に穴あき等の破損が生じないように設定することが好ましい。

【0019】前記プラスト処理は、前記集電体の両面にアルミナ粒子を高速度で吹き付けて前記集電体表面の酸化皮膜を剥ぎ取ることで行われる。

【0020】前記アルミナ粒子の平均粒径は、1～500μmの範囲にすることが好ましい。これは次の理由によるものである。前記平均粒径を1μm未満にすると、酸化皮膜を短時間のうちにほぼ完全に除去することが困難になる恐れがある。一方、前記平均粒径が500μmを越えると、集電体に亀裂が生じたり、あるいは破れる恐れがある。前記平均粒径のより好ましい範囲は、3～10μmである。

【0021】前記アルミナ粒子の吹き付け速度は、50～360km/hの範囲にすることが好ましい。これは次の理由によるものである。吹き付け速度を50km/h未満にすると、酸化皮膜を短時間のうちにほぼ完全に除去することが困難になる恐れがある。一方、吹き付け速度が360km/hを越えると、集電体に亀裂が生じたり、あるいは破れる恐れがある。前記吹き付け速度のより好ましい範囲は、100～200km/hである。

【0022】(2) 無酸素雰囲気中で前記集電体の両面

に活物質を含む正極材料を担持させる。

【0023】具体的には、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、導電材料及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合して調製されたペーストを無酸素雰囲気中で前記集電体の両面に塗布するか、あるいは活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、導電材料及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合して調製されたペーストを製膜することにより得られた正極シートを無酸素雰囲気中で前記集電体の両面に例えば加熱融着により接着する。

【0024】前記無酸素雰囲気としては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスのような不活性雰囲気を採用することができる。

【0025】前記正極活物質としては、種々の酸化物(例えばLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えばLiNiO<sub>2</sub>などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えばLiCoO<sub>2</sub>などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど)や、カルコゲン化合物(例えば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなど)等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0026】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ポリテトラフルオロプロピレン、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、ポリビニリデンフロライド(PVdF)等を用いることができる。中でも、VdF-HFP共重合体が好ましい。

【0027】前記可塑剤としては、例えば、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジメチル(DMP)、エチルフタリルエチルグリコレート(PEG)等を挙げることができる。前記可塑剤には、前記種類のものから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0028】前記正極シートは、前記正極の導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えばアセチレンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0029】<方法(B)>

(1) アルミニウム製集電体の両面の酸化皮膜を除去する。

【0030】除去方法としては、前述した方法Aで説明したのと同様なものを採用することできる。

【0031】(2) 無酸素雰囲気中において前記集電体の両面にアンカー層を形成する。

【0032】前記無酸素雰囲気としては、前述した方法Aで説明したのと同様なものを採用することができる。

【0033】前記アンカー層は、例えば、カルボキシリ基(COOX)、カルボニル基(CO)、水酸基(OH)及びアミド基(NH<sub>2</sub>)から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する高分子化合物及び導電性粉末を含むものであることが好ましい。このようなアンカー層は、例えば、前記高分子化合物及び前記導電性粉末を適當な溶媒に分散させ、得られた溶液を集電体に塗布することにより形成することができる。

【0034】前記高分子化合物は、アルミニウム製集電体との密着性に優れるため、集電体と後述する正極材料との密着性を向上することができる。前記高分子化合物としては、例えば、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル(PVF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンフッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム、プロピレン-テトラフルオロエチレンフッ素ゴム、フルオロシリコーンゴム、含フッ素フォスファゼンゴム、フッ素系熱可塑性ゴムのようなフッ素系樹脂、アクリル酸エステル{CH<sub>2</sub>=CHCO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、但しR<sub>1</sub>は炭素数が1~18のアルキル基または水素}、メタクリル酸エステル{CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>R<sub>2</sub>、但しR<sub>2</sub>は炭素数が1~18のアルキル基}、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステルとエチレンとを共重合して得られるエチレン系共重合体、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチル-2-クロロビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチル-2-プロモビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラエチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラブチルビフェニル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラフェニルビフェニルのようなエポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、エチレン系共重合体樹脂のエチレン・エチルアクリレート共重合体が好ましい。

【0035】前記アンカー層中の高分子化合物は、分子

内もしくは分子間に架橋反応が生じていることが好ましい。かかるアンカー層は、例えば、前記高分子化合物、導電性粉末及び架橋剤を適當な溶媒に分散させ、前記集電体に塗布した後、加熱処理を施すことにより形成することができる。このアンカー層は、非水電解液に接したり、あるいは高温環境下に曝された際に変質するのを抑制することができると共に、充放電サイクルが進行した際に集電体から正極材料が剥離するのを十分に抑えることができる。

【0036】前記導電性粉末としては、アセチレンブラック、ケッテンブラックのようなカーボンブラック、黒鉛、ニッケルのような金属粉末等を用いることができる。

【0037】(3) 前記集電体の前記アンカー層に活物質を含む正極材料を担持させる。

【0038】具体的には、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、導電材料及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合して調製されたペーストを前記集電体の前記アンカー層に塗布するか、あるいは活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー、導電材料及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合して調製されたペーストを製膜することにより得られた正極シートを前記集電体の前記アンカー層に例えば加熱融着により接着する。

【0039】この工程は、無酸素雰囲気か、あるいは空気のような酸素が存在する雰囲気で行うことができる。

【0040】前記活物質、前記非水電解液を保持する機能を有するポリマー、前記導電材料及び前記可塑剤としては、前述した作製方法(A)で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0041】<非水電解液未含浸の負極の作製>非水電解液未含浸の負極は、例えば、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、製膜することにより負極シートを作製し、得られた負極シートを多孔質集電体に例えば加熱融着で接着することにより作製される。また、前記ペーストを多孔質集電体に塗布することによって前記負極を作製しても良い。

【0042】前記負極活物質としては、リチウムイオンを吸収・放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コーカスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性ガス雰囲気において、500℃~3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0043】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様な種類のポリマーを用いることができ、中でもVdF-HFP共重合体が好ましい。

【0044】前記可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0045】前記多孔質集電体には、例えば、銅または銅合金からなるメッシュ、エキスバンドメタル、パンチドメタル等を用いることができる。

【0046】<非水電解液未含浸の電解質層>非水電解液未含浸の電解質層は、例えば、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、製膜することにより作製される。

【0047】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、前述した正極で説明したものと同様な種類のポリマーを用いることができ、中でもVdF-HFP共重合体が好ましい。

【0048】前記可塑剤としては、前述した正極で説明したものと同様なものが用いられる。

【0049】前記電解質層は、強度を更に向上させる観点から、有機フィラー、あるいは酸化硅素粉末のような無機フィラーを添加しても良い。

【0050】(第2工程) 非水電解液未含浸の負極の両面に非水電解液未含浸の電解質層を積層した後、前記各電解質層に非水電解液未含浸の正極を積層し、積層物を作製する。得られた積層物を加熱融着により一体化する。

【0051】(第3工程) 前記積層物から前記可塑剤を例えば溶媒抽出により除去した後、非水電解液を含浸させ、外装材により密封することによりポリマーリチウム二次電池が得られる。

【0052】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0053】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0054】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六

フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)等のリチウム塩を挙げることができる。

【0055】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.2mol/l~2mol/lとすることが望ましい。

【0056】前記外装材としては、例えば、水分に対してバリア機能を有するフィルム材料を用いることが好ましい。かかるフィルム材料としては、例えば、シール面に熱融着性樹脂が配され、中間にアルミニウム(Al)のような金属薄膜を介在させたラミネートフィルム等を挙げができる。具体的には、シール面側から外面に向けて積層した酸変性ポリプロピレン(PP)/ポリエチレンテレフタレート(PET)/Al箔/PETのラミネートフィルム；酸変性PE/ナイロン/Al箔/PETのラミネートフィルム；アイオノマー/Ni箔/PE/PETのラミネートフィルム；エチレンビニルアセテート(EVA)/PE/Al箔/PETのラミネートフィルム；アイオノマー/PET/Al箔/PETのラミネートフィルム等を用いることができる。ここで、シール面側の酸変性PE、酸変性PP、アイオノマー、EVA以外のフィルムは防湿性、耐通気性、耐薬品性を担っている。

【0057】なお、前述した図1においては、負極の集電体として多孔質構造を有するものを用いたが、銅もしくは銅合金からなる金属薄板を用いることができる。

【0058】また、前述した図1においては、正極、電解質層、負極、電解質層及び正極がこの順番に積層された5層構造の発電要素を用いる例を説明したが、これに限らず、例えば、正極、電解質層及び負極からなる3層構造の発電要素を用いても良い。3層構造の発電要素は、多孔質アルミニウム製集電体の両面に正極層が担持された構造の正極と、多孔質集電体の両面に負極層が担持された構造の負極と、前記正負極の間に接着された電解質層とからなる構造を有するか、もしくはアルミニウム製金属薄板の片面に正極層が担持された構造の正極と、銅もしくは銅合金のような金属薄板の片面に負極層が担持された構造の負極と、前記正負極層の間に接着された電解質層とからなる構造を有することができる。アルミニウム製金属薄板の片面に正極層を担持させる場合、アルミニウム製金属薄板の片面についてのみ酸化皮膜の除去及びアンカー層の形成を行えばよい。

【0059】以上詳述したように本発明に係わるリチウム二次電池の製造方法によれば、アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中で前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面上に活性物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することによって、前記集電体と前記正極材料との密着性を向上することができる。その結果、充放電サイクルの進行に伴って前記集電体から前

記正極材料が剥離するのを抑制することができるため、正極の内部抵抗の上昇を抑えることができ、二次電池の充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0060】前記酸化皮膜の除去をエッティング処理もしくはプラスト処理で行うことによって、前記集電体の酸化皮膜を取り残すことなく速やかに除去することができる。その結果、前記集電体と前記正極材料との密着性を更に高めることができるために、二次電池の充放電サイクル寿命をより一層向上することができる。

【0061】本発明に係わる別のリチウム二次電池の製造方法によれば、アルミニウム製集電体の片面もしくは両面の酸化皮膜を除去する工程と、無酸素雰囲気中において前記集電体の前記酸化皮膜が除去された面にアンカー層を形成する工程と、前記集電体の前記アンカー層に活物質を含む正極材料を担持させる工程とを具備する方法により正極を作製することによって、前記集電体と前記正極材料との密着性をより向上することができる。その結果、充放電サイクルの進行に伴って前記集電体から前記正極材料が剥離するのを十分に抑制することができるために、二次電池の充放電サイクル寿命をさらに向上することができる。

【0062】前記アンカー層をカルボキシル基(COO<sub>X</sub>)、カルボニル基(CO)、水酸基(OH)及びアミド基(NH<sub>2</sub>)から選ばれる少なくとも1種類の官能基を有する高分子化合物及び導電性粉末を含むものにすることによって、前記官能基を有する高分子化合物はアルミニウム製集電体との密着性に優れると共に、前記アンカー層は前記導電性粉末により導電性を有するため、正極の内部抵抗を低く保ったまま集電体と正極材料との密着性を高めることができる。その結果、高レートでの放電特性を維持しつつ、充放電サイクル寿命がより一層向上されたリチウム二次電池を提供することができる。

【0063】

【実施例】以下、本発明に係わる実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0064】(実施例1)

<非水電解液未含浸の正極の作製>活物質として組成式がLi<sub>1</sub>C<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>で表されるリチウム含有コバルト酸化物5.6重量%と、カーボンブラックを5重量%と、非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしてビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VdF-HFP)の共重合体粉末を1.7重量%と、フタル酸ジブチル(DBP)2.2重量%をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、厚さが100μmの非水電解液未含浸の正極シートを作製した。

【0065】アルゴンガス雰囲気において厚さが20μmのアルミニウム製エキスバンドメタルからなる集電体を1Nの水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬することにより酸化皮膜を除去した。次いで、前記集電体を水洗

した後、アルゴンガス雰囲気で熱風により乾燥させた。

【0066】アルゴンガス雰囲気において、得られた正極シートを前記集電体の両面に積層し、これらを150℃に加熱した剛性ロールで加熱融着した。次いで、裁断することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0067】<非水電解液未含浸の負極の作製>活物質としてメソフェーズピッチ炭素繊維を粉碎後、2800℃で熱処理した粉末を用意した。この粉末5.8重量%と、非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしてVdF-HFP共重合体粉末を1.7重量%と、フタル酸ジブチル(DBP)2.5重量%をアセトン中で混合し、ペーストを調製した。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、非水電解液未含浸の負極シートを作製した。得られた負極シートを銅製エキスバンドメタルからなる集電体の両面に加熱した剛性ロールで加熱融着後、裁断することにより非水電解液未含浸の負極を作製した。

【0068】<非水電解液未含浸の電解質層の作製>酸化硅素粉末を33.3重量部と、非水電解液を保持する機能を有するポリマーとしてVdF-HFP共重合体粉末を22.2重量部と、フタル酸ジブチル(DBP)44.5重量部をアセトン中で混合し、ペースト状にした。得られたペーストをPETフィルム上に塗布し、シート化し、裁断することにより非水電解液未含浸の電解質層を作製した。

【0069】<非水電解液の調製>エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)が体積比で2:1の割合で混合された非水溶媒に電解質としてのLiPF<sub>6</sub>をその濃度が1mol/lになるように溶解させて非水電解液を調製した。

【0070】<電池組立>非水電解液未含浸の正極を2枚、非水電解液未含浸の負極を1枚及び非水電解液未含浸の電解質層を2枚用意した。前記負極の両面に前記電解質層を積層した後、前記各電解質層に前記正極を積層した。これらを125℃に加熱した剛性ロールで加熱融着することにより、非水電解液未含浸の発電要素を作製した。

【0071】このような発電要素をn-デカン中に浸漬し、マグネチックスターラーで攪拌しながら放置した。この操作をガスクロマトグラフィーによるメタノール中のDBPの濃度が20ppm以下になるまで繰り返し行うことにより前記発電要素中の可塑剤を除去した。前記発電要素を乾燥させた後、前記発電要素に前記組成の非水電解液を注液し、最外層からポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、アルミニウム箔及び熱融着性樹脂フィルムの順番に積層されたラミネートフィルムからなる外装材で密封することにより、前述した図1に示す構造を有し、幅が40mmで、長さが60mmで、厚さが3mmのポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0072】(実施例2)

＜非水電解液未含浸の正極の作製＞厚さが20μmのアルミニウム製エキスバンドメタルからなる集電体に実施例1で説明したのと同様な条件でエッティング処理を施すことにより酸化皮膜を除去した。また、エチレン・エチルアクリレート共重合体( $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$ )5重量%、導電性粉末としてアセチレンブラック5重量%及びエタノール90重量%を混合し、懸濁液を調製した。

【0073】アルゴンガス雰囲気において、前記懸濁液を前記集電体に塗布量が片面当たり3g/m<sup>2</sup>となるように塗布することによりアンカー層を形成した後、実施例1と同様にして得られた正極シートを各アンカー層に積層し、これらを150℃に加熱した剛性ロールで加熱融着した。次いで、裁断することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0074】このようにして得られた非水電解液未含浸の正極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0075】(実施例3)

＜非水電解液未含浸の正極の作製＞アルゴンガス雰囲気において、厚さが20μmのアルミニウム製エキスバンドメタルからなる集電体に平均粒径5μmのアルミニナ粒子を時速120kmで3秒間吹き付けることにより酸化皮膜を除去した。

【0076】アルゴンガス雰囲気において、実施例1と同様にして得られた正極シートを前記集電体の両面に積層し、これらを150℃に加熱した剛性ロールで加熱融着した。次いで、裁断することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0077】このようにして得られた非水電解液未含浸の正極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0078】(実施例4)

＜非水電解液未含浸の正極の作製＞厚さが20μmのア

ルミニウム製エキスバンドメタルからなる集電体に実施例3で説明したのと同様な条件でプラスト処理を施すことにより酸化皮膜を除去した。

【0079】アルゴンガス雰囲気において、前述した実施例2で説明したのと同様な懸濁液を前記集電体に塗布量が片面当たり3g/m<sup>2</sup>となるように塗布することによりアンカー層を形成した後、実施例1と同様にして得られた正極シートを各アンカー層に積層し、これらを150℃に加熱した剛性ロールで加熱融着した。次いで、裁断することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0080】このようにして得られた非水電解液未含浸の正極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0081】(比較例)大気中において、厚さが20μmのアルミニウム製エキスバンドメタルからなる集電体の両面に実施例1と同様にして得られた正極シートを積層し、これらを150℃に加熱した剛性ロールで加熱融着した。次いで、裁断することにより非水電解液未含浸の正極を作製した。

【0082】このようにして得られた非水電解液未含浸の正極を用いること以外は、前述した実施例1と同様にしてポリマーリチウム二次電池を製造した。

【0083】得られた実施例1～4及び比較例の二次電池10個ずつについて、600mA hの定電流で4.5Vまで充電した後、600mA hの定電流で3.0Vまで放電する充放電サイクルを施した。この時の1サイクル目の放電容量(初期容量)と、300サイクル目の容量維持率(初期容量に対する)を測定し、電池10個の平均初期容量、10個中の最小初期容量(比較例は最大初期容量)、10個の平均サイクル寿命を下記表1に示す。

【0084】

【表1】

	酸化皮膜の除去法	アンカー層	平均初期容量 (mA h)	平均最小容量 (mA h)	300サイクル目 平均容量維持率 (%)
実施例1	エッティング	なし	600	590	95
実施例2	エッティング	あり	620	600	97
実施例3	プラスト	なし	600	590	95
実施例4	プラスト	あり	620	600	97
比較例	なし	なし	550	570(最大)	80

【0085】表1から明らかなように、アルミニウム製集電体の酸化皮膜を除去する方法により得られた実施例1～4の二次電池は、酸化皮膜の除去を行わない比較例の二次電池に比べて初期容量及び300サイクル目の容量維持率が高いことがわかる。

【0086】これに対し、比較例の二次電池は、最大初期容量が実施例1～4の最小初期容量よりも低く、そのうえ150サイクルの時点で容量維持率が90%まで低

下した。

【0087】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、充放電サイクル寿命が向上されたりチウム二次電池の製造方法を提供することができる。

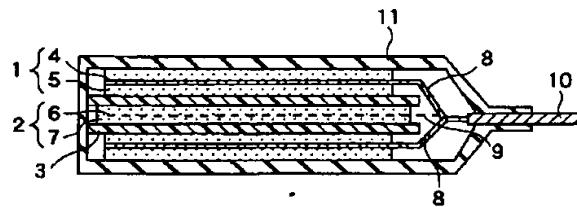
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法で製造されるポリマーリチウム二次電池を示す断面図。

## 【符号の説明】

1…正極、  
2…負極、  
3…電解質層、  
4…正極集電体、  
5…正極層、  
6…負極集電体、  
7…負極層、  
11…外装材。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 栗栖 俊治

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA04 BB03 BB08 EE05

5H017 AA03 AS02 BB08 BB16 CC05

EE05

5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL08

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04

BJ12 CJ12 CJ22 CJ28 DJ07

EJ01 EJ11